

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : C08L 23/04, 23/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/24821 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Mai 2000 (04.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07748 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99)  (30) Prioritätsdaten: 198 49 426.2 27. Oktober 1998 (27.10.98) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ELENAC GMBH [DE/DE]; D-77694 Kehl (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DE LANGE, Paulus [NL/DE]; Hermann-Loens-Weg 5, D-67117 Limburgerhof (DE). DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schulstrasse 11, D-55234 Flomborn (DE). KESSLER, Thomas [DE/DE]; Mutterstadter Strasse 113, D-67105 Schifferstadt (DE). ROHDE, Wolfgang [DE/DE]; Fritz-Ober-Strasse 21, D-67346 Speyer (DE). BLÜMEL, Thomas [DE/DE]; Fasanenweg 2b, D-63517 Rodenbach (DE). LUX, Martin [DE/DE]; Mainstrasse 4, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).  (74) Anwalt: MEYER, Thomas; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: HIGH MIXTURE-QUALITY BI-MODAL POLYETHYLENE BLENDS (54) Bezeichnung: BIMODALE POLYETHYLEN-BLENDS HOHER MISCHGÜTE (57) Abstract <p>Bi-modal polyethylene blends made from a high-molecular ethylene copolymer and a low-molecular ethylene homopolymer or copolymer with an MFR 190/21.6 of 4 g/10 min, a density of 0.94.97 g/cm<sup>3</sup>, an ESCR &gt; 150h and a blend mixture quality of less than 3 measured according to ISO 13949. The invention also relates to methods for the production of polyethylene blends by means of fusion and homogenization in a mixing unit and discharge via a gear pump. The invention further relates to the use of said blends in the production of shaped bodies, especially hollow bodies and pressure pipes.</p> <p>(57) Zusammenfassung <p>Bimodale Polyethylen-BlenDs aus einem hochmolekularen Ethylencopolymerisat und einem niedermolekularen Ethylenhomo- oder -copolymerisat mit einer Schmelzflussrate MFR 190/21,6 von 6-14 g/10 min, einer Dichte von 0,94-0,97 g/cm<sup>3</sup>, einer Spannungsrissbeständigkeit ESCR &gt; 150 h und einer Mischgüte des Blends, gemessen nach ISO 13949 von weniger als 3. Verfahren zur Herstellung derartiger Polyethylen-BlenDs durch Aufschmelzen und Homogenisieren in einem Mischaggregat und Austrag über eine Zahnpumpe und deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Hohlkörpern und Druckrohren.</p></p>			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Bimodale Polyethylen-Blends hoher Mischgüte

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft bimodale Polyethylenblends aus einem hochmolekularen Ethylencopolymerisat und einem niedermolekularen Ethylenhomo- oder -copolymerisat mit einer Schmelzflussrate MFR 190/21,6 von 6 - 14 g/10 min, einer Dichte von 10 0,94 - 0,97 g/cm<sup>3</sup>, einer Spannungsrissbeständigkeit ESCR > 150 h und einer Mischgüte des Blends, gemessen nach ISO 13949 von weniger als 3. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung derartiger Polyethylen-Blends durch Aufschmelzen und Homogenisieren in einem Mischaggregat und Austrag über eine Zahnradpumpe, 15 sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Hohlkörpern und Druckrohren.

An die mechanische Belastbarkeit von Formkörpern aus Polyethylen werden immer höhere Anforderungen gestellt. Insbesondere werden 20 hoch spannungsrissbeständige, schockzähe und steife Produkte gefordert, die sich besonders für die Herstellung von Hohlkörpern sowie Druckrohren eignen. Die Forderung nach gleichzeitig guter Spannungsrissbeständigkeit und Steifigkeit ist nicht leicht zu erfüllen, denn diese Eigenschaften sind gegenläufig. Während die 25 Steifigkeit mit zunehmender Dichte des Polyethylens zunimmt, nimmt die Spannungsrissbeständigkeit mit zunehmender Dichte ab.

Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen, für Hohlkörper und Druckrohre Blends aus einem hochmolekularen, niederdichten 30 Ethylencopolymer und einem niedermolekularen, hochdichten Ethylenhomopolymer einzusetzen, so z.B. beschrieben bei L. L. Böhm et al., Adv. Mater. 4, 234 - 238 (1992). Ähnliche Polyethylen-Blends werden offenbart von EP-A 100 843, EP-A 533 154, EP-A 533 155, EP-A 533 156, EP-A 533 160 und US 5,350,807.

35

Die Eigenschaften bimodaler Polyethylen-Blends hängen aber nicht nur von den Eigenschaften der Komponenten ab. Von entscheidender Bedeutung insbesondere für die mechanischen Eigenschaften der Blends ist die Güte, mit der die hoch- und die niedermolekulare 40 Komponente, sowie gegebenenfalls Additive wie bspw. Farbpigmente oder Prozesshilfsmittel miteinander vermischt sind. Eine schlechte Mischgüte verursacht u.a. eine geringe Spannungsrissbeständigkeit und verschlechtert das Zeitstandsverhalten von Druckrohren aus Polyethylen-Blends.

45

Die Mischgüte von Polymer-Blends kann geprüft werden, indem dünne Scheibchen (sog. "Mikrotomschnitte") einer Probe unter dem Lichtmikroskop begutachtet werden. Inhomogenitäten äussern sich dabei in Form von Stippen oder sog. "white spots". Bei den Stippen oder "white spots" handelt es sich überwiegend um hochmolekulare, hochviskose Partikel in einer niederviskosen Matrix (siehe z.B. U. Burkhardt et al. in "Aufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften", VDI-Verlag, Düsseldorf 1995, S. 71). Derartige Einschlüsse können eine Grösse von bis zu 300 µm erreichen, Spannungsrisse verursachen und sprödes Versagen von Bauteilen hervorrufen. Je besser die Mischgüte eines Blends um so weniger und um so kleinere dieser Einschlüsse werden beobachtet. Quantitativ wird die Mischgüte eines Blends nach ISO 13949 bestimmt. Nach der Messvorschrift wird ein Mikrotomschnitt aus einer Probe des Blends angefertigt, Anzahl und Grösse dieser Einschlüsse werden ausgezählt, und nach einem festgelegten Bewertungsschema wird eine Note für die Mischgüte des Blends festgelegt.

Eine wichtige Anwendung bimodaler Polyethylen-Blends ist die Verwendung zur Herstellung von Druckrohren für den Transport von Gas, Trinkwasser und Abwasser. Druckrohre aus Polyethylen ersetzen zunehmend Rohre aus Metallen. Wichtig für eine derartige Anwendung ist eine möglichst lange Gebrauchsdauer des Rohres, ohne Alterung und sprödes Versagen befürchten zu müssen. Schon kleine Fehlstellen oder Kerben an einem Druckrohr können sich auch bei niedrigen Drucken vergrössern und zu sprödem Versagen führen, wobei dieser Vorgang durch Temperaturerhöhung und/oder aggressive Chemikalien beschleunigt werden kann. Es ist deshalb äusserst wichtig, Zahl und Grösse der Fehlstellen eines Rohres, wie bspw. Stippen oder "white spots" so weit wie irgend möglich zu verringern.

Für den Transport von Trinkwasser ist es ausserdem wichtig, dass das Blend einen möglichst geringen Geruch aufweist und möglichst geschmacksneutral ist.

Zur Herstellung von bimodalen Polyethylen-Blends werden sog. Reaktorkaskaden eingesetzt, d.h. zwei oder mehrere Polymerisationsreaktoren werden in Reihe geschaltet, und die Polymerisation der niedermolekularen Komponente erfolgt in einem Reaktor, die der hochmolekularen Komponente im nächsten (siehe z.B. M. Rätzsch, W. Neißl "Bimodale Polymerwerkstoffe auf der Basis von PP und PE" in "Aufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften" S. 3 - 25, VDI-Verlag, Düsseldorf 1995.) Hierbei erfolgt eine Vermischung der Polyethylene unterschiedlicher Molmassenverteilungen und chemischen Zusammensetzungen bereits im Polymerkorn. Nachteilig an diesem Verfahren ist allerdings, dass in

den einzelnen Reaktoren der Kaskade nur der gleiche Katalysator verwendet werden kann. Um zu verhindern, dass in einem Reaktor zugegebene Comonomere oder als Regler zugesetzter Wasserstoff in nächsten Reaktor gelangen ist hoher apparativer Aufwand nötig. Es ist außerdem schwierig die Polymerisationsraten jedes Reaktors so einzustellen, dass die gewünschte Zusammensetzung des Blends erhalten wird.

Das gebräuchlichste Verfahren zur Herstellung von Polymer-Blends im allgemeinen ist das innige Vermischen einzelner Komponenten bspw. durch Schmelzextrusion in einem Extruder oder Knetter (siehe z.B. "Polymer Blends" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, 1998, Electronic Release). Diese Methode hat bei der Herstellung von bimodalen Polyethylen-Blends der geschilderten Art gegenüber der Reaktionskaskade den Vorteil einer grösseren Flexibilität, so dass die Komponenten des Blends auch unterschiedlichen Verfahren entstammen können. Es ist aber in anderer Hinsicht von besonderen Schwierigkeiten begleitet. Die Schmelzviskositäten der hoch- und der niedermolekularen Komponente eines bimodalen Polyethylen-Blends weisen extreme Unterschiede auf. Während bei den üblichen Temperaturen zur Herstellung der Blends von ca. 190 - 210°C die niedermolekulare Komponente schon fast dünnflüssig ist, ist die hochmolekulare Komponente nur erweicht ("Linsensuppe"). Eine homogene Vermischung der beiden Komponenten ist daher sehr schwierig. Es ist ausserdem bekannt, dass die hochmolekulare Komponente durch thermische Belastung und durch Scherkräfte im Extruder leicht geschädigt werden kann, so dass sich die Eigenschaften des Blends verschlechtern. Um dies zu vermeiden, ist vorgeschlagen worden, Zahnradpumpen als Austragshilfen einzusetzen (siehe z.B. W. Gerber in "Optimierung des Compoundierprozesses durch Rezeptur- und Verfahrensverständnis" S.253 - 280, VDI-Verlag, Düsseldorf 1997).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein für die Herstellung von Druckrohren geeignetes bimodales Polyethylen-Blend mit verbesserter Mischgüte bereitzustellen. Aufgabe der Erfindung war es weiterhin, ein kostengünstiges und flexibles Verfahren zur schonenden Herstellung derartiger Blends aus einer hochmolekularen und einer niedermolekularen Komponente bereitzustellen.

Demgemäss wurden bimodale Polyethylenblends aus einem hochmolekularen Ethylencopolymerisat und einem niedermolekularen Ethylenhomo- oder -copolymerisat mit einer Schmelzflussrate MFR 190/21,6 von 6 - 14 g/10 min, einer Dichte von 0,94 - 0,97 g/cm<sup>3</sup>, einer Spannungsrissbeständigkeit ESCR > 150 h und einer Mischgüte des Blends, gemessen nach ISO 13949 von weniger als 3 gefunden. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung derartiger Poly-

ethylen-Blends durch Aufschmelzen und Homogenisieren in einem Mischaggregat und Austrag über eine Zahnradschleuse, sowie deren Verwendung für Hohlkörper und Druckrohre gefunden.

- 5 Die Dichte des erfindungsgemässen, bimodalen Polyethylen-Blends beträgt 0,94 - 0,97 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt 0,95 - 0,97 g/cm<sup>3</sup> und ganz besonders bevorzugt 0,95 - 0,96 g/cm<sup>3</sup>. Die Schmelzflussrate MFR 190/21,6 beträgt 6-14 g/10 min. Ist die Schmelzflussrate grösser als 14g/10 min, so wird keine für Druckrohre ausreichende Span-
- 10 nungsrissbeständigkeit mehr erreicht, ist die Schmelzflussrate kleiner als 6, so ist die Verarbeitung des Blends zu Rohren sehr schwierig. Bevorzugt beträgt die Schmelzflussrate 8 - 12 g/10 min und ganz besonders bevorzugt 9 - 11 g/10 min. Die Spannungsrissbeständigkeit des Blends beträgt mindestens 150 h, bevorzugt
- 15 mindestens 200 h. Die Mischgüte des bimodalen Polyethylen-Blends, gemessen nach ISO 13949 ist kleiner als 3, bevorzugt kleiner als 2,5.

Das Polyethylen-Blend der vorliegenden Erfindung enthält zwei

20 Komponenten.

- Die niedermolekulare Komponente besteht aus einem Ethylenhomopolymerisat oder -copolymerisat mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes von 8000 bis 80000 g/mol, bevorzugt 20000 bis
- 25 70000 g/mol und ganz bevorzugt 30000 bis 60000 g/mol. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  beträgt 2,5 bis 12, bevorzugt 3 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 5 bis 8.

- Die niedermolekulare Komponente kann zusätzlich Comonomere neben
- 30 dem Ethylen enthalten. Das Comonomer wird entsprechend den gewünschten Eigenschaften ausgewählt. Bevorzugt werden jedoch 1-Olefine als Comonomere eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 4-Methylpenten. Die Menge des eingesetzten Comonomers wird ebenfalls entsprechend
- 35 den gewünschten Eigenschaften gewählt, bevorzugt beträgt die Menge aber nicht mehr als 1 mol % bzgl. der Menge aller eingesetzten Monomere.

- Bevorzugt beträgt die Schmelzflussrate MFR 190/2,16 des niedermolekularen Ethylenhomopolymerisates oder -copolymerisates 20 bis
- 40 100 g/10 min und besonders bevorzugt 25 bis 40 g/10 min. Die Dichte ist vorzugsweise grösser als 0,95 g/cm<sup>3</sup>. Die Herstellung kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen, bevorzugt ist es aber, die niedermolekulare Komponente in Gegenwart eines Chromocen-Katalysators auf einem oxidischen Träger herzustellen.
- 45 Diese Herstellmethode hat gegenüber der Herstellung mit Ziegler-Katalysatoren den Vorteil, dass keine niedermolekularen Al-orga-

nischen Verbindungen als Cokatalysatoren eingesetzt werden müssen. Leichtflüchtige niedermolekulare Al-organische Verbindungen bzw. deren Zersetzungsprodukte können den Geruch des hergestellten Polyethylens und damit den des Blends negativ beeinflussen.

5

- Die hochmolekulare Komponente besteht aus einem Ethylencopolymerisat mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes  $\geq 300\,000$  g/mol, bevorzugt 350000 bis 700000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 400000 bis 600000 g/mol. Das neben dem Ethylen eingesetzte Comonomer wird entsprechend den gewünschten Eigenschaften ausgewählt. Bevorzugt werden jedoch 1-Olefine als Comonomere eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 4-Methylpenten. Die Menge des eingesetzten Comonomers wird ebenfalls entsprechend den gewünschten Eigenschaften gewählt, bevorzugt wird jedoch eine Menge von 0,2 bis 4,0 mol% bzgl. der Menge aller eingesetzten Monomere. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  beträgt 1 bis 10, bevorzugt 3 bis 9 und ganz besonders bevorzugt 5 bis 9.
- 20 Bevorzugt ist die Schmelzflussrate MFR 190/21,6 des hochmolekularen Ethylencopolymerisates ist nicht grösser als 1,5 g/10 min und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 g/10 min. Die Dichte ist vorzugsweise nicht grösser als 0,93 g/cm<sup>3</sup>. Bevorzugt wird das hochmolekulare Ethylencopolymerisat durch Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines Ziegler-Katalysators hergestellt.

- Die erfindungsgemässen Blends enthalten 40 bis 80 Gew. % der hochmolekularen Komponente und 20 bis 60 Gew.% der niedermolekularen Komponente. Bevorzugt enthalten sie 40 bis 60 Gew. % der hochmolekularen und 60 bis 40 Gew. % der niedermolekularen Komponente. Sie können darüber hinaus auch noch bis zu 10 Gew.% an weiteren Komponenten, wie z.B. an sich bekannte Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe oder Farbpigmente bzw. deren Zubereitungen, Antistatika oder Prozesshilfsmittel enthalten.

- Die erfindungsgemässen Blends können in Mischaggregaten, die mit einer Zahnradpumpe als Austragsorgan ausgerüstet sind, hergestellt werden. Beispiele für derartige Mischaggregate sind Ein- oder Doppelschneckenextruder bzw. Kneter, Ko-Kneter oder kontinuierliche Kneter. Die Schneckenkonfiguration der Geräte kann vom Fachmann je nach den gewünschten Blendeigenschaften gewählt werden. Es ist nur zu beachten, dass die mechanische Belastung des Blends nicht so gross ist, dass es zum Abbau der hochmolekularen Komponente kommt, wodurch sich die mechanischen Eigenschaften des Blends verschlechtern. Die beiden Komponenten des Blends werden getrennt mittels zweier Dosiereinrichtungen eindosiert. Weitere

Komponenten, wie z.B. Farbpigmente oder Zubereitungen von Farbpigmenten in Polyethylen können gegebenenfalls über eine dritte Dosierung eindosiert werden. Entscheidend für das erfindungsgemässe Verfahren ist die Verwendung einer Zahnradpumpe als Aus-

5 tragsorgan. Überraschenderweise verhindert die Verwendung einer Zahnradpumpe nicht nur den thermo-mechanischen Abbau der hochmolekularen Komponente des Blends, erkenntlich an einer erhöhten Schmelzflussrate, sondern für den Fachmann unerwartet, wird auch die Mischgüte des Blends durch die Verwendung einer Zahnradpumpe

10 deutlich verbessert.

Aufgrund ihrer hohen Mischgüte, guten Spannungsrissbeständigkeit und hohen Schockzähigkeit eignen sich die erfindungsgemässen Blends in hervorragender Art und Weise zur Herstellung von Folien

15 und Formkörpern, insbesondere von Hohlkörpern und Druckrohren.

Die folgenden Versuchsbeispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne dass dadurch der Umfang der Erfindung eingeschränkt werden soll.

20

Die beschriebenen Messwerte wurden in folgender Art und Weise ermittelt:

	Dichte	nach ISO 1183
25	Schmelzflussrate MFR 190/21,6 oder MFR 190/2,16	nach ISO 1133
30	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes $M_w$ , Molekulargewichtsverteilung $M_w/M_n$	in Anlehnung an DIN 55672 mit Polyethylen-Standards

35

40

45



5	Spannungsriß- beständigkeit ESCR	Scheibenförmige Prüfkörper (Durchmesser 40 mm, 2 mm dick, einseitig geritzt mit einer Kerbe von 20 mm Länge und 0,1 mm Tiefe) werden bei 80°C in eine 1% Nekanil-Lösung eingetaucht und mit einem Druck von 3 bar belastet. Gemessen wird die Zeit bis zum Auftreten von Spannungsrisen (Angabe in h).
10	Mischgüte der Blends	Nach ISO 13949 Von einer Probe des Blends werden 6 Mikrotomschnitte aus 6 verschiedenen Teilen der Probe angefertigt (Dicke > 60 µm, Durchmesser 3 - 5 mm). Die Schnitte werden unter dem Mikroskop bei einer Vergrößerung von 100 begutachtet, und es wird die Anzahl und die Größe von Einschlüssen ("white spots", Agglomerate, Partikel) auf einer Fläche von 0,7 mm <sup>2</sup> ermittelt. Einschlüsse einer Grösse unterhalb 5 µm bleiben gemäss ISO 13949 unberücksichtigt. Gemäss der Einteilungstabelle von ISO 13949 werden je nach Anzahl und Grösse der Einschlüsse die Noten 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5 oder 7 vergeben. Die Gesamtnote errechnet sich aus dem arithmetischen Mittel der Noten aller 6 Proben. Je kleiner die Note, desto weniger Einschlüsse enthält das Blend und desto besser ist die Mischgüte des Blends.
15		
20		
25		

Für die folgenden Versuchsbeispiele wurde die folgenden Ausgangsmaterialien eingesetzt:

30

	Hochmolekulare Polyethylen- Komponente:	Schmelzfluss- index MFR 190/21,6	0,8 g/10 min
35		M <sub>w</sub>	537 000 g/mol
		M <sub>w</sub> /M <sub>m</sub>	6,8
		Dichte	0,924 g/cm <sup>3</sup>
	Niedermolekulare Polyethylen- Komponente:	Schmelzeflies- sindex MFR 190/2,16	30 g/10 min
40		M <sub>w</sub>	57000 g/mol
		M <sub>w</sub> /M <sub>m</sub>	6,5
		Dichte	0,967 g/cm <sup>3</sup>
	Pigment- zubereitung:	40 % Russ, amorph, dispergiert in Polyethylen (Typ: RKK 40/P 0,1 IRG -5032 L, Fa. Degussa)	

45

Die hochmolekulare Komponente wurde mittels eines Ziegler-Katalysators hergestellt, die niedermolekulare Komponente unter Verwendung eines geträgerten Chromocenkatalysators.

5 Es wurden jeweils 50 Gew.% der hochmolekularen Komponente, 45 Gew.% der niedermolekularen Komponente und 5 % der Pigmentzubereitung für die Versuche eingesetzt. Die Versuche wurden bei einer Verarbeitungstemperatur von 200°C durchgeführt.

10 Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, dass sich durch die Verwendung einer Zahnradschneckenpumpe die Mischgüte und die Spannungsrissbeständigkeit von Polyethylen-Blends deutlich steigern lässt.

15 Die Verwendung eines Siebes im Austrag eines Doppelschneckenextruders führt zwar zu einer Verbesserung der Mischgüte des bimodalen Polyethylenblends, aber es kommt zum Abbau der hochmolekularen Komponente, so dass die Schmelzflussrate stark zunimmt und die Spannungsrissbeständigkeit stark abnimmt, und kein Blend  
20 mit für Druckrohre ausreichenden mechanischen Eigenschaften mehr erhalten wird.

25

30

35

40

45

Tab. 1: Ergebnisse der Blendversuche in Apparaturen mit Zahnradpumpe

	Maschinentyp	Durchsatz [kg/h]	Spezifischer Energie- eintrag [kWh/kg]	Schmelzfluss- rate MFR 190/21,6 [g/10 min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Spannungsriß- beständigkeit ESCR [h]	Mischgüte Nach ISO 13949
Beispiel 1	Doppelschnecken- kneeter* + Zahnradpumpe	50	0,224	9,3	0,955	> 200 <sup>+</sup>	2,8
Beispiel 2	Continuous-Mixer ** + Zahnradpumpe	200	0,250	10	0,956	>200 <sup>+</sup>	2,4
Beispiel 3	Continuous-Mixer ** + Zahnradpumpe	175	0,316	11,5	0,954	> 200 <sup>+</sup>	2,0

\* ZSK 40 (Werner&Pfleiderer), \*\*4''UMSD (Farrel), + Versuch wurde nach 200 h abgebrochen

Tab. 2 Ergebnisse der Blendversuche in Apparaturen ohne Zahnradpumpe

	Maschinentyp	Durchsatz [kg/h]	Spezifischer Energie- eintrag [kWh/kg]	Schmelzfluss- rate MFR 190/21,6 [g/10 min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Spannungsriß- beständigkeit ESCR [h]	Mischgüte Nach ISO 13949
Vergleichs- beispiel 4	Doppelschne- ckenknetter*	80	0,315	16,7	0,955	22	3,7
Vergleichs- beispiel 5	Doppelschne- ckenknetter**	70	0,393	11	0,953	148	4,5
Vergleichs- beispiel 6	Doppelschne- ckenknetter** mit 63 µm-Sieb	60	0,467	32	0,956	3	2,8
Ver- gleichs- beispiel 7	Doppelschne- ckenknetter***	40	0,235	14,3	0,958	47	4,8
Vergleichs- beispiel 8	Doppelschne- ckenknetter***	60	0,228	15,6	0,954	10	5,2

\*ZSK 53 (Werner & Pfleiderer) (lang)    \*\* ZSK53 (kurz)    \*\*\*FTX80 (Farrel)

## Patentansprüche

1. Bimodales Polyethylen-Blend mit einer Schmelzflussrate MFR  
5 190/21,6 von 6 - 14 g/10 min, einer Dichte von 0,94 - 0,97  
g/cm<sup>3</sup> und einer Spannungsrissbeständigkeit ESCR > 150 h, ent-  
haltend  
40 - 80 Gew.% eines hochmolekularen Ethylencopolymerisates  
mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes  $\geq 300000$  g/  
10 mol und einer Breite der Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  von  
1 - 12, und  
20 - 60 Gew.% eines niedermolekularen Ethylenhomo- oder  
copolymerisates mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewich-  
tes von 8000 - 80000 g/mol und einer Breite der Molekular-  
15 gewichtsverteilung  $M_w/M_n$  von 2,5 - 12,  
wobei die Mischgüte des Blends, gemessen nach ISO 13949,  
kleiner als 3 ist.
2. Bimodales Polyethylen-Blend gemäss Anspruch 1, dadurch ge-  
20 kennzeichnet, dass das hochmolekulare Ethylencopolymerisat  
einen Comonomer-Anteil von 0,2 - 4,0 mol % und das nieder-  
molekulare Ethylenhomo- bzw. -copolymerisat einen Comonomer-  
Anteil von 0 - 1 mol% jeweils bzgl. der Gesamtmenge aller  
eingesetzten Monomere enthält, und dass das Comonomer minde-  
25 stens eines ausgewählt aus der Gruppe von Propen, 1-Buten,  
1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 4-Methylpenten ist.
3. Bimodales Polyethylen-Blend gemäss Anspruch 2, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass das hochmolekulare Ethylencopolymerisat  
30 durch Polymerisation in Gegenwart eines Ziegler-Katalysators  
und das niedermolekulare Ethylenhomo- oder copolymerisat  
durch Polymerisation in Gegenwart eines Chromocen-Katalysa-  
tors auf einem oxidischen Träger erhalten wird.
- 35 4. Bimodales Polyethylen-Blend gemäss Anspruch 3, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass das hochmolekulare Ethylencopolymerisat  
eine Schmelzflussrate MFR 190/21,6  $\leq 1,5$  g/10 min, und das  
niedermolekulare Ethylenhomo- oder copolymerisat eine  
Schmelzflussrate MFR 190/2,16 von 20 - 100 g/10 min auf-  
40 weist.
5. Bimodales Polyethylen-Blend gemäss Anspruch 3, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass das hochmolekulare Ethylencopolymerisat  
eine Dichte  $\leq 0,93$  g/cm<sup>3</sup>, und das niedermolekulare Ethylen-  
45 homo- oder copolymerisat eine Dichte von  $\geq 0,95$  g/cm<sup>3</sup> auf-  
weist.

6. Verfahren zur Herstellung eines bimodalen Polyethylen-Blends  
gemäss den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass man  
ein hochmolekulares Ethylencopolymerisat und ein nieder-  
molekulares Ethylenhomo- oder -copolymerisat getrennt in ein  
Mischaggregat eindosiert, die beiden Komponenten aufschmilzt,  
homogenisiert und über eine Zahnradpumpe aus dem Misch-  
aggregat zur Granulierung austrägt.
7. Verwendung des bimodalen Polyethylen-Blends gemäss Ansprüchen  
den 1 - 5 zur Herstellung von Folien, Formkörpern, ins-  
besondere Hohlkörpern und Druckrohren.
8. Folien und Formkörper, insbesondere Hohlkörper und Druck-  
rohre, hergestellt aus Polyethylen gemäss den Ansprüchen 1  
bis 5.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/07748

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/04 C08L23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 438 238 A (FUKUSHIMA NOBUO ET AL) 20 March 1984 (1984-03-20) page 1, column 1, line 9 page 2, column 5, line 24 page 3, column 7, line 53 -column 8, line 65 page 4, column 9, line 1 - line 55 page 5, column 11, line 9 -column 12, line 25 page 6, column 13, line 1 - line 10 page 7, column 16, line 35-37 table 7	1-8
X	WO 96 14358 A (DOW CHEMICAL CO) 17 May 1996 (1996-05-17) page 3, line 20 - line 35 page 5, line 53-58 page 6, line 5-40	1-8
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2000

Date of mailing of the international search report

24/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/07748

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category: Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Relevant to claim No.

A

EP 0 848 036 A (UNION CARBIDE CHEM  
PLASTIC) 17 June 1998 (1998-06-17)  
page 8, line 26-35  
page 9, line 1-8  
page 9, line 25 -page 10, line 6  
page 18, line 15; table 1B  
-----

1-8

BEST AVAILABLE COPY



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. J Application No

PCT/EP 99/07748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4438238 A	20-03-1984	JP 57126809 A	06-08-1982
		JP 1007096 B	07-02-1989
		JP 1667927 C	29-05-1992
		JP 57126834 A	06-08-1982
		JP 57126835 A	06-08-1982
		JP 57126836 A	06-08-1982
		JP 57126837 A	06-08-1982
		JP 57126838 A	06-08-1982
		JP 57126839 A	06-08-1982
		BR 8200531 A	07-12-1982
		CA 1198542 A	24-12-1985
		EP 0057891 A	18-08-1982
		GB 2093044 A, B	25-08-1982
WO 9614358 A	17-05-1996	CA 2200448 A	17-05-1996
		EP 0789726 A	20-08-1997
		FI 971861 A	30-04-1997
		JP 10508634 T	25-08-1998
		US 5858491 A	12-01-1999
		NO 972025 A	30-06-1997
EP 0848036 A	17-06-1998	JP 10158411 A	16-06-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 99/07748

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L23/04 C08L23/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 438 238 A (FUKUSHIMA NOBUO ET AL) 20. März 1984 (1984-03-20) Seite 1, Spalte 1, Zeile 9 Seite 2, Spalte 5, Zeile 24 Seite 3, Spalte 7, Zeile 53 - Spalte 8, Zeile 65 Seite 4, Spalte 9, Zeile 1 - Zeile 55 Seite 5, Spalte 11, Zeile 9 - Spalte 12, Zeile 25 Seite 6, Spalte 13, Zeile 1 - Zeile 10 Seite 7, Spalte 16, Zeile 35-37 Tabelle 7 ---	1-8
X	WO 96 14358 A (DOW CHEMICAL CO) 17. Mai 1996 (1996-05-17) Seite 3, Zeile 20 - Zeile 35 Seite 5, Zeile 53-58 Seite 6, Zeile 5-40 ---	1-8
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 99/07748

Wesentlich als WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile

Betr. Anspruch Nr.

4. EP 0 848 036 A (UNION CARBIDE CHEM  
PLASTIC) 17. Juni 1998 (1998-06-17)  
Seite 8, Zeile 26-35  
Seite 9, Zeile 1-8  
Seite 9, Zeile 25 -Seite 10, Zeile 6  
Seite 18, Zeile 15; Tabelle 1B  
-----


1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 99/07748

In: Recherchenbericht angelegtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
 US 4438238 A	20-03-1984	JP 57126809 A	06-08-1982
		JP 1007096 B	07-02-1989
		JP 1667927 C	29-05-1992
		JP 57126834 A	06-08-1982
		JP 57126835 A	06-08-1982
		JP 57126836 A	06-08-1982
		JP 57126837 A	06-08-1982
		JP 57126838 A	06-08-1982
		JP 57126839 A	06-08-1982
		BR 8200531 A	07-12-1982
		CA 1198542 A	24-12-1985
		EP 0057891 A	18-08-1982
		GB 2093044 A,B	25-08-1982
WO 9614358 A	17-05-1996	CA 2200448 A	17-05-1996
		EP 0789726 A	20-08-1997
		FI 971861 A	30-04-1997
		JP 10508634 T	25-08-1998
		US 5858491 A	12-01-1999
		NO 972025 A	30-06-1997
EP 0848036 A	17-06-1998	JP 10158411 A	16-06-1998